

Série 1

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE & DE PHARMACIE DE LYON

N° 1

RECHERCHE ET DOSAGE

DE

LA LITHINE

DANS LES

EAUX MINÉRALES DE VICHY

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE LUNDI 12 JUIN 1882

POUR OBTENIR LE GRADE DE PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

PAR

ANTONIN-JÉRÔME MALLAT

Né à Vichy (Allier).

EX-INTERNE DES HÔPITAUX DE PARIS



VICHY

C. BOUGAREL, IMPRIMEUR-ÉDITEUR

RUE SORNIN-GAGNIÈRE

Juin 1882



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554208_0034

Série 1

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE & DE PHARMACIE DE LYON

N° 110

RECHERCHE ET DOSAGE

DE

LA LITHINE

DANS LES

EAUX MINÉRALES DE VICHY

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE LUNDI 12 JUIN 1882

POUR OBTENIR LE GRADE DE PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

PAR

ANTONIN-JÉRÔME MALLAT

Né à Vichy (Allier).

EX-INTERNE DES HOPITAUX DE PARIS



VICHY

C. BOUGAREL, IMPRIMEUR-ÉDITEUR

RUE SORNIN-GAGNIÈRE

Juin 1882

PERSONNEL DE LA FACULTÉ

MM. LORTET	DOYEN
CROLAS	} ASSESEURS
LACASSAGNE	
PAULET	

PROFESSEURS, PROFESSEURS ADJOINTS, CHARGÉS DE COURS

Anatomie.	MM. PAULET.
Physiologie	} PICARD.
Anatomie générale et histologie.	} MORAT, professeur délégué.
Anatomie pathologique	RENAUT.
Médecine expérimentale et comparée	PIERRET.
Chimie minérale	CHAUVEAU.
Chimie organique et toxicologie.	GLÉNARD.
Physique médicale.	CAZENEUVE, chargé de cours.
Zoologie et anatomie comparée	MONOYER.
Pharmacie	LORTET.
Pathologie interne.	CROLAS.
Pathologie externe	BONDET.
Pathologie et Thérapeutique générales	} BERNE.
Hygiène.	} LETIÉVANT, Profes. adjoint.
Thérapeutique.	MAYET.
Matière médicale et Botanique	ROLLET.
Médecine légale.	SOULIER.
Médecine opératoire.	CAUVET.
Cliniques médicales	LACASSAGNE.
Cliniques chirurgicales	PONCET.
Clinique obstétricale et Accouchements.	} TEISSIER.
Clinique ophtalmologique.	} LÉPINE.
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques	} RAMBAUD, Professeur adjoint.
Clinique des maladies mentales.	} OLLIER.
	} TRIPIER, Léon.
	} BOUCHACOURT.
	} DELORE, Professeur adjoint.
	GAYET.
	GAILLETON.
	ARTHAUD.

COURS CLINIQUES COMPLÉMENTAIRES

Clinique des maladies des Femmes.	MM. LAROYENNE	Chargé du cours.
Clinique des maladies des Enfants.	PERROUD.	Chargé du cours.

AGRÉGÉS

CHARGÉS DES FONCTIONS D'AGRÉGÉ

MM. ARLOING.	MM. LAURE.	MM. TEISSIER.	MM. BERGEON.	MM. DRON.
BOUVERET.	LEVRAT.	VINAN.	CHANDELUX.	MARDUEL.
CHAPUIS.	PERRET.	VINCENT.	CHARPY.	MOLLIÈRE.
DUCHAMP.	SICARD.		COLRAT.	R. TRIPIER.

M. ÉTIÉVANT, Secrétaire Agent comptable.

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

M. CAUVET, Président ; M. GLÉNARD, Assesseur ; MM. CAZENEUVE, PERROUD, Agrégés.

La Faculté de Médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les Dissertations qui lui sont présentées, doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON PÈRE

A MA FAMILLE

A MES AMIS

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE
M. LE DOCTEUR CAUVET

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE
PHARMACIE DE LYON

A M. ALFRED RICHE
PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
DE PARIS
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

A M. LE DOCTEUR LUTZ
PROFESSEUR AGRÉGÉ A LA FACULTÉ DE MÉDECINE
ET
A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
PHARMACIEN EN CHEF DE L'HOPITAL S'-LOUIS

A M. LE DOCTEUR J. CORNILLON
EX-INTERNE DES HOPITAUX DE PARIS
MÉDECIN CONSULTANT AUX EAUX DE VICHY

AVANT-PROPOS

Notre travail se divise en six parties. Un court historique de la question que nous traitons nous a paru indispensable : Nous n'avons pas la prétention d'avoir, le premier, recherché la lithine dans les eaux de Vichy, des noms qui font autorité dans la science nous ont précédé dans cette voie ; nous voulons qu'ils figurent à la première page de notre thèse. Dans le deuxième chapitre nous avons cru devoir donner un aperçu rapide de l'action physiologique et thérapeutique de la lithine : nous nous empressons de dire que nous nous sommes inspiré, pour traiter cette question, plus spécialement médicale que chimique, de l'excellent article de M. Delioux de Savignac, paru dans le dictionnaire de Dechambre, et des conseils de plusieurs de nos amis, médecins-consultants aux Eaux de Vichy. Dans notre troisième partie, nous avons résumé l'histoire chimique de la lithine. — La Recherche de la

lithine dans les eaux minérales, tel est le titre de notre quatrième chapitre. Enfin le dosage de cet alcali et les résultats obtenus font l'objet de nos deux derniers paragraphes.

Avant d'entrer plus avant dans notre sujet, qu'il nous soit permis de remercier ici publiquement tous ceux qui nous ont donné une part quelconque de leur amitié, tous ceux qui nous ont aidé de leurs conseils et de leur savoir et particulièrement nos collègues de l'hôpital St-Louis.

Que M. le Professeur Cauvet reçoive aussi nos plus vifs témoignages de reconnaissance pour l'honneur qu'il nous a fait en voulant bien accepter la présidence de notre thèse. Enfin nous voulons remercier aussi nos juges, en les priant de croire à tous nos regrets de ne pouvoir soumettre à leur savante appréciation un travail plus considérable et plus important.

HISTORIQUE

Il suffit de remonter à 1818, époque à laquelle parut la première analyse des Eaux de Vichy après la découverte de la lithine (1817), et de suivre les quelques travaux chimiques publiés depuis, sur ce sujet, pour se rendre un compte exact de l'état de la science hydrologique sur pareille matière à l'époque où nous écrivons notre thèse. Du reste les travaux qui ont précédé les analyses de M. Moissier (1818), datent tous du siècle dernier et sont plutôt des œuvres de thérapeutique et de médecine que de chimie. Nous citerons Claude Mareschal (1636) et Claude Fouet (1686) qui ne parlent nullement de la composition des eaux ; Geoffroy (1702), Burlet (1707), de Lasonne (1753), Raulin (1777) et Desbrest (1778), qui donnent les premiers, dans leurs explications des effets curatifs du traitement des maladies par les Eaux de Vichy, des documents incomplets quelquefois, souvent inintelligibles sur l'examen chimique de ces eaux. Ainsi pour ces médecins elles renferment *de la terre calcaire, de la terre absorbante, du sel alkali minéral, du sel marin, de*

l'esprit sulfureux volatil, du phlogistique, du fluide élastique, une matière martiale, etc.

Moissier (1818), Berthier et Puvis (1820), Longchamp (1825), ne font pas mention de la lithine dans leurs analyses des eaux de Vichy.

Boulay et Ossian Henry en 1838, n'ont pas rencontré davantage ce corps dans l'eau de la source de Chateldon.

Ossian Henry ⁽¹⁾ signale le premier la lithine dans ces eaux et confirme son résultat par les nombreuses études qu'il fit dans la suite sur ces sources minérales.

J. Lefort ⁽²⁾ y a trouvé des indices de bi-carbonate de lithine.

Bouquet, dans son beau travail sur les eaux de Vichy (1855), nie les résultats obtenus par O. Henry et J. Lefort, et conclut de ses analyses que l'eau de l'enclos des Célestins, par exemple, ne contient ni alumine, *ni lithine*, ni iode.

M. le professeur Bouis, en 1875, fit l'analyse dans le laboratoire de l'Académie de Médecine d'une nouvelle source découverte à Vichy et désignée sous le nom de Source Prunelle. Cette analyse identique, du reste, avec celle exécutée à l'Ecole des Mines, en octobre 1874, ne dit pas s'il existe, dans l'eau examinée, de l'oxyde de lithium.

Enfin, notre savant maître, le professeur Riche, chargé

(1) Observations sur la composition chimique de l'eau de plusieurs sources de Vichy (*Journal de pharmacie et de chimie*, 3^{me} série, tome XIII, page 5, 1848.)

(2) Analyse de l'eau minérale de l'enclos des Célestins.

par le ministre de l'agriculture et du commerce d'établir la composition de l'eau minérale d'Hauterive, signala, dans cette eau, sans la doser, la présence de la lithine. Il est donc évident que, suivant le choix que font les auteurs qui citent la composition des Eaux de Vichy, ils admettent ou nient la présence de cet alcali dans ces eaux. Ainsi Schützenberger, Garrod et d'autres les rangent parmi les eaux lithinées ; au contraire Petit et Durand-Fardel ne citent dans leurs ouvrages que les analyses de Bouquet.

C'est en nous aidant des travaux que nous venons de citer, et pour éclaircir cette question de controverse scientifique, que nous avons entrepris la recherche et le dosage de la lithine dans les eaux minérales de Vichy.

II

ACTION PHYSIOLOGIQUE ET THÉRAPEUTIQUE DE LA LITHINE

C'est Lipowitz qui constata le premier l'action dissolvante de cet alcali exercée par le carbonate de lithine sur l'acide urique ; puis un médecin de Londres, A. Ure, montra en 1843 tout le parti que l'on pourrait tirer de la découverte de Lipowitz, pour dissoudre les graviers et calculs formés par cet acide. Citons encore Wolf qui, lui aussi, a expérimenté les sels de lithine comme dissolvant de certains calculs, et enfin Garrod qui compara ses résultats, avec ceux obtenus précédemment avec la soude, et démontra, par de nombreuses expériences, la supériorité marquée des sels de lithine sur ces derniers, lorsque l'on a à attaquer des concrétions d'acide urique ou d'urate de soude. C'est du reste ce dernier médecin qui fut le promoteur et l'initiateur de l'application de la lithine au traitement de la gravelle et de la goutte.

A petite dose le carbonate de lithine ne produit qu'une excrétion plus abondante d'urine et la dissolution rapide des sables et graviers uriques lorsque ceux-ci existent.

L'acide urique déplace l'acide carbonique et il se forme de l'urate de lithine (biurate de lithine suivant Garrod), sel beaucoup plus soluble que tous les autres urates, cristallisant en longues aiguilles et correspondant au sel de soude que l'on trouve dans le sang des gouteux.

Lipowitz rapporte qu'ayant fait bouillir du lépidolithe pulvérisé en présence de l'acide urique, ce dernier avait déplacé l'acide silicique et de l'urate de lithine avait pris naissance. La grande solubilité de ce sel, et la presque insolubilité au contraire du silicate de lithine et de l'acide silicique explique fort bien cette réaction citée par Lipowitz comme l'une des propriétés les plus remarquables des sels de lithium.

Le faible équivalent du lithium fait comprendre aussi pourquoi, à dose égale, la lithine sature une plus grande quantité d'acide ; nous rappelons, pour mémoire, que 15 de lithine équivalent à 31 de soude et à 47 de potasse.

Administré à haute dose (3 gr. par jour) le carbonate de lithine, ou mieux les sels de lithine, sont un médicament répugnant, qui occasionne à la longue de la dyspepsie. Aussi ces sels ne sont-ils employés ainsi que fort rarement, excepté par Charcot et Garrod. Les troubles fonctionnels de l'estomac qu'ils engendrent sont parfois assez sérieux pour obliger le médecin d'en suspendre l'emploi au bout d'une semaine, ce qui diminue d'autant leur efficacité dissolvante ultérieure. En effet les urines reprennent bien vite leur acidité primitive, les calculs se reforment et tout est à recommencer. Les sels de soude ou de potasse (bi-carbonate) n'ont pas cet inconvénient, ils améliorent au contraire les fonctions digestives au lieu

de les détruire, et partant ils peuvent être continués pendant des mois et des années. Le seul reproche qu'on leur a adressé (Magendie, Trousseau), et qui aurait pu sans doute être fait aux sels de lithine, avec tout autant de raison, c'est de produire l'*anémie alcaline*, quand on abuse des doses. Il n'y a rien de vrai dans cette dernière assertion (Martin-Damourette, de Lalaubie), à moins toutefois qu'on agisse à l'instar de Petit, qui gorgeait littéralement ses malades d'eau alcaline.

Toutefois, pour que le traitement par la lithine, comme du reste par la soude et la potasse soit efficace, il faut que la combinaison chimique qui s'effectue dans l'économie et qui transforme l'acide urique en urate de lithine plus soluble, soit persistante et continue. Ainsi, il est évident qu'en prenant une certaine quantité de sels de lithine le matin, on alcalinise l'urine pour la plus grande partie de la journée, mais si le soir on néglige d'ingérer une dose nouvelle de ce médicament, l'urine de la nuit et celle du matin deviendront acides. En un mot, pour amener la dissolution des graviers d'acide urique par les sels de lithine, il faut que l'urine du malade soit maintenue pendant un laps de temps assez considérable dans un état d'alcalinité suffisant ; dans le cas contraire on obtient que des résultats incomplets ou même nuls. Il est bon de noter en outre, que les sels de lithine n'ont pas d'action sur les graviers oxaliques, et très peu sur les dépôts phosphatiques, à moins toutefois qu'ils ne contiennent en même temps de l'acide urique.

La lithine alcalinise le sang bien plus fortement que la soude et la potasse et elle rend les dépôts tophacés formés

en partie d'urate de soude plus solubles en se substituant à ces deux bases.

Garrod a employé le carbonate de lithine dans le traitement de la goutte ; il voit dans ce médicament un moyen très utile pour atténuer, prévenir les accès, attaquer et faire disparaître les conséquences et restes de la maladie. C'est dans la goutte chronique que ces sels ont été d'un meilleur effet ; ils ont donné un résultat à peu près négatif dans le rhumatisme ordinaire et surtout dans le rhumatisme dit gouteux.

On ne peut non plus contester l'action de la lithine sur la gravelle urique, car les sels de cette base sont un dissolvant assuré des dépôts d'acide urique. Les doses faibles auxquelles on administre ce médicament expliquent facilement l'action bienfaisante de certaines eaux minérales qui en contiennent relativement peu, surtout si l'on tient compte de cette action plus puissante, non expliquée encore, que possède tout corps chimique administré sous cette forme.

Les ouvrages de Leroy, Petit, Roberts, Lécorché, Durand-Fardel et de tous les cliniciens qui ont écrit sur le traitement de la goutte et de la gravelle par les eaux de Vichy, attribuent à la soude seulement et nullement à la lithine les effets curatifs du traitement thermal dans ces maladies, c'est une lacune. Notre thèse en montrant que cet alcali existe en proportion dosable dans ces eaux, aura pour résultat de les ranger à côté de celles de Carlsbad, d'Ems, de Kissingen, etc., etc., dans lesquelles l'oxyde de lithium est l'agent dissolvant des calculs uriques et des urates. Il est bien évident qu'à Vichy, si l'on ne doit pas

reporter exclusivement sur les petites quantités de lithine que les malades absorbent pendant le traitement hydriatique, les résultats parfois surprenants que l'on obtient par l'ingestion prolongée des eaux, cette lithine doit néanmoins intervenir dans l'action dissolvante exercée par celles-ci, et cela dans des proportions assez notables, quoique non encore définies.

Sans vouloir nous étendre plus longuement sur cette partie de notre travail qui est plutôt du ressort de la médecine que de la chimie, disons que le carbonate de lithine a été employé aussi avec succès par A. Ure, en injection dans la vessie pour dissoudre les calculs d'acide urique, ou tout au moins ceux où cet acide prédomine.

III

HISTOIRE CHIMIQUE DE LA LITHINE

La lithine ou oxyde de lithium (Λιθειος , semblable à la pierre) a pour formule chimique LiO , qui équivaut à 15,02. Elle a été découverte en 1817 par le Suédois Arfvedson dans la petalite d'Utoë, qui est une roche feldspathique, silicate double d'alumine et de lithine qui en contient de 5,7 à 26 pour 100. Elle existe aussi dans le lepidolithe ou mica rose de Rosena (Bohême), ainsi que dans celui des Cornouailles. C'est du reste de ce minéral que M. Troost l'a retirée par un procédé que nous décrirons tout à l'heure, nous croyons donc devoir donner de suite la composition exacte de ces lépidolithes :

Silice.....	(MINÉRAL DE ROSENA)	52 25	(MINÉRAL DES CORNOUAILLES)	50 82
Protoxyde de manganèse .	—	3 66	—	»
— de fer.....	—	»	—	9 08
Potasse	—	6 90	—	9 86
Lithine	—	4 79	—	4 05
Acide fluorhydrique.....	—	5 07	—	1 81
Eau.....	—	traces	—	»
Alumine.....	—	28 38	—	21 33

On a trouvé encore l'oxyde de lithium dans le triphane

ou spodumen d'Utoë et d'Amérique (silicate d'alumine et de lithine, contenant 6,75 à 8,8 pour 0/0 de ce dernier corps), dans la triphylline ou phosphate de protoxyde de fer qui en contient 3,45 pour 0/0, dans la tourmaline apyre, l'amblygonite (11 pour 0/0) dans l'eau de la mer, dans quelques eaux minérales de Bohême, dans celles de Bourbonne-les-Bains et du Mont-Dore où elle est unie au rubidium et au césium, dans les eaux de Salins et de Contrexéville qui la contiennent seule et dans l'eau de Vichy (J. Lefort, 1848, — O. Henry, 1849, — Alf. Riche). Enfin en 1864, A. Miller a signalé sa présence dans l'eau minérale de Wheal-Clifford (Angleterre) ; Bunsen l'a rencontré dans le météorite de Juvenas et dans celui du Cap.

La lithine est un corps blanc, sans odeur, fortement alcalin et très caustique. Exposée à l'air, elle en attire rapidement l'humidité et l'acide carbonique et se transforme dans le premier cas en hydrate $\text{LiO} \cdot \text{HO}$ et dans le second en carbonate. Elle attaque très fortement le platine en présence du carbonate de soude et le noircit. C'est une base salifiable : elle donne, avec les acides, des sels qui, par leurs caractères, se placent entre ceux de soude et de magnésie. Ils se rapprochent de ces derniers en ce qu'ils sont plus fusibles que ceux de potasse et de soude, que le carbonate de lithine est presque insoluble dans l'eau froide et soluble au contraire dans l'eau chargée d'acide carbonique, comme le carbonate de magnésie ; que l'azotate et le chlorure de lithium sont déliquescents, comme les sels correspondants du magnésium, qu'il n'existe ni bi-carbonate ni peroxyde de lithium identiques aux peroxydes de potassium ou de sodium.

L'électrolyse de la lithine permet à Davy d'isoler le premier le lithium.

Ce métal, le plus léger de tous, qui n'a pas encore reçu d'applications importantes, ne nous retiendra fort peu ; nous signalerons seulement pour mémoire, son extraction par la décomposition de son chlorure par la pile (Bunsen, Mathiessen, Troost), où par l'action du sodium sur ce même chlorure, ce qui donne un alliage d'où il est facilement retiré (Troost).

Nous avons dit précédemment que M. Troost avait obtenu la lithine en se servant du lépidolithe. Il est bon, nous croyons, d'indiquer le procédé employé par le professeur de la faculté des sciences de Paris pour isoler cet oxyde qui se trouve uni dans le minéral de Bohême, à la silice, à l'alumine, au manganèse, à la potasse, à l'acide fluorhydrique et à l'eau.

Il mélange le lépidolithe avec du carbonate et du sulfate de baryte en proportion convenable ; la masse chauffée dans un bon fourneau à vent fond et subit une espèce de liquation qui laisse à la partie inférieure du creuset un verre fondu mais visqueux, au-dessus un liquide fluide que l'on peut enlever par décantation ou séparer de la couche vitreuse après refroidissement. La masse saline supérieure est une combinaison de sulfate de baryte avec les sulfates de potasse et de lithine. Traitée par l'eau elle cède à ce liquide les sulfates alcalins. On ajoute du chlorure de baryum, il se fait du sulfate de baryte et des chlorures de potassium et de lithium.

On calcine et on traite par un mélange d'alcool absolu et d'éther qui ne dissout que le chlorure

de lithium. La lithine est facilement isolée de ce composé.

Les sels de lithine sont tous solubles dans l'eau. Le phosphate et le carbonate sont difficilement solubles dans l'eau froide ; le dernier se dissout fort bien dans l'eau chargée d'acide carbonique.

Traitées par le phosphate de soude, les dissolutions concentrées des sels de lithine donnent à l'ébullition un précipité blanc cristallin ; c'est un phosphate tribasique de lithine qui a pour formule $3\text{LiO}, \text{PhO}^5$. A la température ordinaire, ce précipité met fort longtemps à se former et la précipitation n'est-elle encore jamais bien complète. Du reste la réaction précédente, caractéristique de la lithine et de ses sels, est rendue plus sensible si après avoir ajouté de la lessive de soude et du phosphate de soude, on évapore à siccité, on reprend par l'eau distillée, et on ajoute un volume d'ammoniaque égal au volume de soude ajouté précédemment ; on obtient dans ce cas un précipité dont la formule est $3\text{LiO}, \text{PhO}^5 + \text{Aq}$. Ce précipité au chalumeau donne par sa fusion une perle transparente ; fondu sur le charbon, il le pénètre, et traité par l'acide chlorhydrique il se dissout et donne un chlorure qui sursaturé d'ammoniaque reste limpide à froid mais précipite par l'ébullition.

Avec le chlorure de platine et l'acide tartrique, on obtient aucun précipité, ce qui différencie ce corps de la potasse.

Les réactions sèches sont aussi des plus caractéristiques. Si l'on fixe à la boucle d'un fil de platine un peu d'un sel de lithine volatil à une haute température, le chlorure par

exemple, et si on le place dans la partie fondante de la flamme de la lampe à gaz de Bunsen, le sel se volatilise et colore en rouge carmin la partie de la flamme qui se trouve au-dessus de l'essai. Au lieu de mettre la substance dans la flamme de la lampe à gaz, on peut la placer devant la pointe de la flamme intérieure obtenue avec une lampe à alcool.

Les silicates dans lesquels se trouvent de la lithine ne laissent déceler ce corps, par le procédé précédent, que lorsque on leur ajoute du gypse. Pour que le phosphate de lithine donne à la lampe de Bunsen la coloration caractéristique de l'oxyde de lithium, il est bon d'humecter quelque peu la perle avec de l'acide chlorhydrique. La soude masque complètement cette réaction de la lithine ; la potasse en petite quantité, ne cache pas la couleur que donne la lithine. MM. Cartmell et Bunsen ont même pu reconnaître dans les sels de potasse quelques millièmes de lithine, en mettant l'essai dans la partie fondante du chalumeau et en examinant la flamme à travers le prisme à indigo.

Le spectre du lithium est caractérisé par une raie rouge carmin α et une raie très pâle, rouge orangé β .

En résumé, les caractères de la lithine et de ses sels sont les suivants :

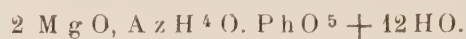
Chlorure de platine et acide tartrique : Point de précipité.

Phosphate de soude : Précipité cristallin à l'ébullition de



Phosphate de soude, soude et ammoniaque : même précipité que précédemment. Les sels de magnésie, au contraire, donnent

dans les mêmes conditions, un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, dont la formule est :



Au chalumeau, ils colorent la flamme en rouge carmin ; ajoutés dans l'alcool enflammé, ils communiquent à cette flamme cette même coloration.

Fondus sur une lame de platine en présence du carbonate de soude, ils noircissent le métal.

Ces quelques caractères placent donc bien la lithine entre les métaux de la première et de la deuxième section.

IV

RECHERCHE DE LA LITHINE DANS LES EAUX MINÉRALES DE VICHY

C'est Berzélius qui isola, pour la première fois, cette base des eaux minérales. Il obtint, en faisant bouillir une solution de phosphate d'ammoniaque avec de l'eau de Carlsbad, un précipité de phosphate de lithine reconnaissable à tous ses caractères.

Les premières analyses qui signalent la présence de la lithine dans les eaux de Vichy, sont, avons-nous dit, celles d'Ossian Henry, publiées dans le tome XIII de la 3^{me} série du Journal de Pharmacie. Bouquet, qui rapporte ces analyses, rappelle que l'auteur considérait comme phosphate de lithine le précipité produit par le phosphate de soude dans l'eau minérale, traitée par la soude caustique, puis fortement concentrée et filtrée.

En 1849, J. Lefort publiait dans le tome XVI du Journal de Pharmacie, une analyse de l'eau minérale de l'enclos des Célestins, à Vichy (Allier), dans laquelle il indiquait la présence du bicarbonate anhydre de lithine.

En 1854, M. O. Henry analysait pour la quatrième fois l'eau dite des Dames, près Vichy ou Cusset (Source Mesdames), où il retrouvait des indices de lithine « sans doute à l'état de bi-carbonate. »

Bouquet, dans son *histoire chimique des eaux minérales et thermales de Vichy-Cusset*, publiée en 1855, conclut de ses expériences que l'eau de l'enclos des Célestins ne contient ni alumine, ni *lithine*, ni iode ; et comme dans toutes les analyses que ce savant chimiste a fait des autres sources de Vichy il n'a signalé nulle part la lithine, nous sommes en droit de conclure qu'il a nié la présence de ce corps dans les eaux minérales du bassin de Vichy.

Il y avait donc incertitude sur le résultat obtenu par Ossian Henry et J. Lefort, et il était de toute nécessité de savoir si oui ou non, l'on devait ranger la lithine dans les sels minéralisateurs de Vichy, et si, par suite, l'on devait attribuer à ce lithonthriptique un effet curatif dans le traitement des maladies rhumatismales et gouteuses par ces eaux.

Au mois de mai 1881, notre excellent ami, le docteur J. Cornillon nous demandait de faire l'analyse spectrale des eaux minérales de Vichy. Nous fûmes surpris, lors des expériences que nous fîmes à cette époque, dans le laboratoire de physique de l'Ecole de pharmacie, de rencontrer les raies caractéristiques du lithium, là où il avait été nié par Bouquet (source de l'enclos des Célestins) et aussi dans la source de l'Hôpital.

Depuis, de nouvelles expériences spectroscopiques faites aussi à l'Ecole de pharmacie de Paris, nous permirent

d'affirmer que la lithine existe dans toutes les sources minérales du bassin de Vichy, que l'eau soit ou non thermale.

Mais avant d'aller plus loin, il importe, ce nous semble, de discuter les procédés de recherche de lithine employés par les différents chimistes qui nous ont précédé. Nous ne pouvons non plus signaler l'emploi de l'analyse spectrale sans nous étendre quelque peu sur ce sujet ; enfin il est une question qu'il faut aussi résoudre, c'est celle de savoir comment et pourquoi Bouquet a pu écrire en parlant de la lithine, que « cette base n'existait pas dans les sels de Vichy. »

Ossian Henry ne dit pas s'il s'est assuré que le précipité qu'il obtenait par son procédé de recherche, était bien du phosphate de lithine. Il traitait une certaine quantité d'eau par de la soude caustique, il concentrait, filtrait et précipitait par le phosphate de soude. Il est bien probable que le précipité obtenu ne contenait aucune trace de lithine, car l'on sait aujourd'hui que le phosphate de soude ordinaire ne précipite à froid cette base, qu'après un long repos, à moins cependant que l'on ajoute de l'ammoniaque.

Les oxydes terreux, le fer, avaient-ils été complètement précipités par le traitement par la soude ; nous ne le croyons pas, et nous sommes d'avis que si Bouquet avait eu tort de nier la présence de la lithine dans les eaux minérales de Vichy, il avait eu raison au contraire de discuter, comme il l'a fait, les procédés de recherche d'Ossian Henry.

Quelle était donc la façon d'opérer de Bouquet ?

Il traitait les sels solubles par l'acide chlorhydrique, et

ajoutait à cent grammes de chlorures obtenus, une petite quantité de carbonate de soude pur. Après évaporation à sec, la masse était reprise par l'eau et filtrée. Alors il additionnait le liquide de phosphate de soude et de nouveau il évaporait à siccité. En reprenant par l'eau, il obtenait une matière grise pesant 0 gr. 882, qu'il soumit à l'analyse. Il vit facilement au feu de réduction avec le fer et le borax, la réaction des phosphates ; mais la flamme de l'alcool n'était pas par ce corps, colorée en pourpre, et fondu sur une feuille de platine avec du carbonate de soude, le métal n'était pas attaqué comme le fait la lithine : Bouquet conclut donc de ses recherches que l'oxyde de lithium n'existait pas dans les sels examinés.

Certes, par son addition de carbonate de soude, Bouquet isolait plus exactement que ne le faisait Ossian Henry, les oxydes alcalino-terreux. Mais il ajoutait le phosphate de soude sans ammoniacque et opérait à la température ordinaire. Nous savons que dans ces conditions la réaction est fort longue, il est donc presumable qu'en évaporant une seconde fois les liqueurs, ce chimiste obtenait un mélange de sels, composé de phosphate de soude, de phosphate de fer et de divers chlorures, au milieu desquels la petite quantité de chlorure de lithium non attaquée était difficile à caractériser.

J. Lefort, dans son excellent *traité de chimie hydrologique*, ne signale pour la recherche de la lithine dans les eaux que l'analyse spectrale : il conseille, si la lithine est en petite quantité dans le composé où l'on veut la rechercher, de le traiter par l'acide sulfurique, en léger excès, afin de former du sulfate de chaux insoluble et des sulfates de potasse, de soude, de magnésie, de lithine, solubles.

La solution de ces sels est évaporée à siccité et traitée par l'alcool absolu qui dissout le sulfate de lithine seulement. C'est à l'aide de cette solution que l'on fait les recherches au spectroscope.

Frésenius indique pour la recherche de la lithine, dans les eaux minérales, le procédé suivant : on évapore à siccité dans une capsule en argent ou en porcelaine, 10 litres d'eau environ. On mélange intimement le résidu, ainsi obtenu et on le partage en trois parties, *a*, *b* et *c*, cette dernière partie formant à peu près autant que *a* et *b*. On fait bouillir la portion *c* avec de l'eau, à plusieurs reprises, on filtre et on lave la partie insoluble avec de l'eau bouillante : on obtient ainsi un résidu α et une dissolution β . La dissolution alcaline β renferme les sels alcalins, et des traces de magnésie et de chaux. C'est dans cette solution qu'on recherche la lithine. On évapore à siccité, on chauffe avec de l'eau le résidu qui peut contenir un peu de lithine à l'état de carbonate ou de phosphate, on sursature par l'acide chlorhydrique, on évapore de nouveau presque à siccité, on mélange avec de l'alcool à 90 pour 100, on précipite ainsi une grande partie du chlorure de sodium, tandis que le chlorure de lithium reste dans la solution alcaline. On chasse l'alcool par évaporation, on reprend le résidu par l'eau et quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on ajoute un peu de perchlorure de fer, puis de l'ammoniaque en léger excès et un peu d'oxalate d'ammoniaque ; on laisse reposer longtemps, on sépare par filtration le liquide débarrassé maintenant d'acide phosphorique et des dernières traces de chaux, on l'évapore à siccité, on chauffe au rouge faible pour chasser tous les sels ammoniacaux, on traite le résidu par l'eau de chlore (pour éliminer l'iode et le

brôme), on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on évapore de nouveau à siccité, on ajoute un peu d'eau et de bioxyde de mercure en poudre fine (pour chasser la magnésie), on évapore à siccité, on chauffe au rouge jusqu'à ce qu'on ait chassé tout le mercure, on reprend le résidu avec un mélange d'alcool absolu et d'éther anhydre, après addition d'une goutte d'acide chlorhydrique, on filtre la dissolution, on la concentre par évaporation, enfin on allume l'alcool. S'il brûle avec une flamme rouge carmin, c'est qu'il y a de la lithine. Pour s'en assurer, on transforme cette base en phosphate et on la caractérise comme nous l'avons dit précédemment.

Ce procédé de recherche est fort long et donne souvent un résultat négatif, bien qu'il y ait là où l'on fait la recherche des traces de lithine. Il exige certaines manipulations qui ne peuvent se pratiquer que dans un laboratoire de chimie ; nous croyons donc qu'il est préférable dans tous les cas, de se servir, comme l'indique Frésemius, du reste, de l'analyse spectrale pour rechercher les sels de lithine dans les eaux minérales.

L'analyse spectrale est certainement une des plus grandes découvertes de notre siècle. Lorsque Newton donna la théorie de la décomposition de la lumière blanche du soleil, il était loin de penser qu'un jour ce prisme, qui n'était pour lui qu'un instrument de physique pure, permettrait aux chimistes de découvrir cinq à six métaux nouveaux.

En 1752, en regardant à travers un prisme la flamme de l'alcool salé, Thomas Melvil observa le premier les spectres discontinus. Cinquante ans plus tard, les raies obscures du spectre solaire, raies qui avaient échappé à

l'observation de Newton étaient découvertes par Wollaston et étudiées ensuite par Fraunhofer qui leur laissa son nom.

Nous ne pouvons nous dispenser ici de citer textuellement une page de l'excellent travail de M. Coulier, publié en 1879 dans le Journal de Pharmacie, tant elle nous a paru résumer fidèlement les progrès de la spectroscopie depuis la découverte de Wollaston et les études de Fraunhofer jusqu'à nos jours. L'auteur rappelle en ces termes l'histoire de l'analyse spectrale :

« Parmi les découvertes, il en est qui s'annoncent pompeusement dès leur naissance, et promettent de suite tout ce qu'elles doivent tenir, et même au-delà. D'autres, au contraire, sont plus modestes et pourraient être comparées à ces écoliers dont les débuts classiques sont ternes et effacés ; mais qui, continuant à travailler et à se développer, laissent bientôt en arrière les camarades plus brillants qui les éclipsaient dans les luttes scolaires. Tel fut le sort de l'analyse spectrale. Lorsque le fils d'un pauvre vitrier bavarois détermina le premier la position des raies obscures du spectre solaire, aperçues d'abord par Wollaston, cette découverte ne fit pas grand bruit dans le monde savant. Quelques uns pensèrent que l'impureté des prismes causaient cette apparence. D'autres y virent une circonstance curieuse, qui méritait sans doute, d'être étudiée. Celui qui, à cette époque, eut avancé qu'à l'aide de ses raies le chimiste découvrirait un jour des corps simples nouveaux, parviendrait à connaître en partie la composition chimique du soleil et même des étoiles, indiquerait la texture des comètes et des nébuleuses qui, perdues au fond de l'espace, avait pu défler les investigations d'Herschell, armé de ses admirables télescopes ; — que ce chimiste pourrait même découvrir dans le soleil, à plus de trente-deux millions de lieues, des corps simples qu'on n'a pas encore rencontrés à la surface de notre globe, et qui peut-être même n'y existent pas ; celui-là, dis-je, aurait couru grand risque d'être considéré comme un homme dont l'esprit n'était pas

« bien pondéré et n'eut rencontré que des incrédules. Tout ce programme s'est cependant accompli ; et ceux pour lesquels un progrès de la science réalisé sous leurs yeux est une jouissance de l'ordre le plus élevé, et si bien faite pour récompenser le savant de ses travaux, ont pu voir toutes ces belles découvertes se produire successivement au grand jour. »

En effet, dans la suite, Fraunhofer découvrit l'existence de raies brillantes dans le spectre de l'étincelle électrique. Wheastone montra que ces raies ne conservaient ni la même couleur, ni la même position lorsque l'on faisait varier les métaux entre lesquels jaillissaient l'étincelle. En 1851, M. Masson, dessina plusieurs spectres de différents métaux, en décomposant par le prisme la lumière obtenue par l'étincelle électrique, jaillissant entre ces métaux.

Plus tard, M. Angström, en 1855, expliqua que, par l'influence du milieu gazeux et de l'air humide, plusieurs raies peuvent être communes à tous les métaux.

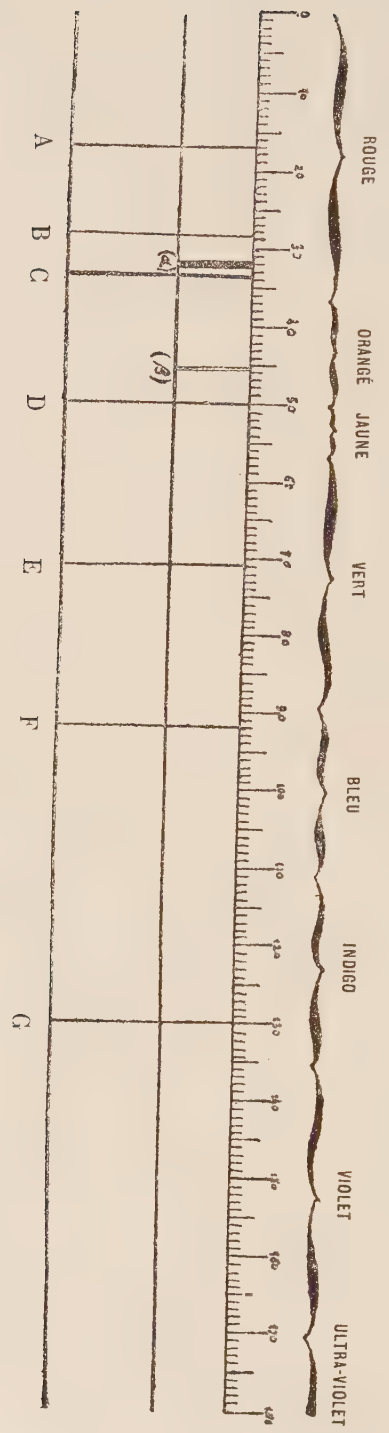
Enfin, peu de temps après, les principes de la spectroscopie étaient posés par MM. Kirchhoff et Bunsen, et deux métaux alcalins, le lithium et le potassium, pouvaient se caractériser dorénavant par deux raies principales, dont l'une, d'un rouge très vif, se trouve comprise entre les raies *B* et *C* de Fraunhofer ; le second par deux raies rouges, dont la plus importante correspond à la raie *A* du spectre solaire.

Ce nouveau procédé de recherche des métaux est basé sur l'examen au moyen d'une lunette, des rayons de la flamme colorée passant à travers une fente étroite pour aller se réfracter sur un prisme. Pour chaque métal on

obtient un spectre particulier, constitué tantôt par un grand nombre de raies, comme cela se voit pour la baryte, tantôt par deux raies seulement, comme avec la lithine, tantôt par une seule raie, comme avec la soude : Ces spectres se différencient néanmoins de deux manières : 1° parce que les lignes spectrales ont chacune une couleur déterminée ; 2° parce qu'elles occupent une place fixe. Cette circonstance permet dans un mélange de métaux capables de colorer la flamme, de reconnaître chacun d'eux. Ainsi avec les sels de Vichy, la flamme du bec de Bunsen est colorée seulement en jaune par la soude, et la raie de ce dernier corps n'empêche pas de distinguer nettement les deux raies du lithium.

Le spectroscope est aujourd'hui un instrument classique ; chaque laboratoire a le sien, et il n'est pas de jour où l'analyste ne soit appelé à s'en servir. Nous croyons donc inutile d'entrer dans plus de détails théoriques ou pratiques sur la construction de ces instruments et leurs manipulations ; qu'il nous suffise de dire que nos recherches ont été faites avec le spectroscope ordinaire des laboratoires, dont la description et la manipulation sont décrites longuement dans le livre du regretté Buignet.

SPECTRE DE LIGNES



LITHIUM

Nous avons dit précédemment que Kirchhoff avait le premier caractérisé le lithium par deux raies. La première (α) d'un beau rouge vif se trouve entre les raies B et C du spectre solaire ; la seconde (β), moins apparente, est rouge orangé et se trouve entre les raies C et D. La flamme d'un bruleur de Bunsen ne donne que ces deux raies ; mais si l'on se sert d'une flamme bien plus chaude, celle de l'hydrogène, par exemple, et que l'on y introduise du chlorure de lithium, on obtiendra en outre une raie bleu mat, bien plus visible si l'on fait usage du mélange détonant. Cette ligne se trouve à peu près dans les environs des deux lignes bleues du césium (Tyndall, Frankland).

Dans nos expériences nous nous servions seulement du bec de Bunsen, c'est assez dire que nous n'avons jamais obtenu cette raie bleue. Nous transformions d'abord le résidu sec de l'évaporation d'un litre d'eau des différentes sources de Vichy, en chlorure au moyen de l'acide chlorhydrique, puis nous soumettions directement ces chlorures à l'action de la flamme chaude du brûleur : nous placions la raie D du sodium à la division 50 du micromètre (fig, ci-contre), nous obtenions ainsi la première raie rouge (α) à la 32^{me} division, et la seconde (β) entre la 45^{me} et la 46^{me} division.

Nous empruntons à l'ouvrage de M. Lecoq de Boisbaudran (Spectres lumineux destinés aux recherches de chimie minérale), les longueurs d'onde des raies de la lithine :

Dans le gaz : 670,6.

Avec l'étincelle et le chlorure :

En première ligne	}	610,2
		670,6
En deuxième ligne		460,4

La sensibilité du spectroscope pour la recherche du lithium est extrême : 0 millig. 0000003 de ce corps à l'état de chlorure sont facilement décelés par l'analyse spectrale ; c'est assez dire que pas un atôme de lithine ne peut passer inaperçu au chimiste, lorsqu'il emploie ce procédé d'analyse.

Avant l'application de cette méthode analytique, on croyait que la lithine était un corps fort peu répandu : depuis Kirchhoff, on l'a rencontrée un peu partout, dans une foule d'eaux minérales, dans les cendres de beaucoup de végétaux, dans les eaux mères des sources salées de Durkheim, de Kissingen, de Kreuznach, d'Ungemach, de Kochbrunnen, de Soden, de Wiesbaden, dans l'eau de Hall en Autriche, et dans les sources d'Ebensee.

M. Leydié, pharmacien en chef de l'hôpital Necker, nous a affirmé avoir même trouvé cet alcali dans une terre arable qu'il soumettait à l'analyse.

Toutes les eaux des nombreuses sources du bassin de Vichy nous ont donné au spectroscope, les raies caractéristiques de la présence du lithium. Ce résultat donne raison à l'hypothèse d'O. Henry, qui prétend que toutes les eaux minérales issues des terrains granitiques, comme ceux qui avoisinent l'Allier, renferment au moins des traces de lithium. Et de même que l'on est certain de retrouver dans toutes ces sources le bicarbonate de soude, principe des eaux alcalines, de même l'on y rencontrera toujours aussi l'oxyde de lithium, ce qui pourrait permettre de modifier le nom de ce groupe d'eaux minérales et d'en former une nouvelle classe, celle des eaux *alcalino-lithinées*.

Il est vrai que la lithine existe toujours dans les eaux

minérales en fort petite quantité ; elle oscille dans les plus chargées entre 0 g. 1 et 0 g. 2 de chlorure. La suite nous montrera que les eaux de Vichy en contiennent des proportions relativement bien plus faible, mais il est bon de rappeler aussi que ces eaux sont avant tout alcalines et que dans leur action, la lithine est appelée à jouer un rôle bien secondaire.

DOSAGE DE LA LITHINE DANS LES EAUX MINÉRALES

PROCÉDÉ DE W. MAYER

On fait concentrer au quart environ, un volume quelconque d'eau minérale, soit 4 litres, avec la centième partie de leur poids de carbonate de soude bien pur. On filtre pour séparer les précipités de carbonate terreux et d'oxydes métalliques qui se forment ; puis le liquide est sursaturé par l'acide chlorhydrique et évaporé de nouveau jusqu'à siccité. Ce résidu, composé de chlorures et de sulfates alcalins est repris par l'alcool absolu qui dissout facilement tout le chlorure de lithium avec une petite quantité de chlorures de sodium et de potassium. La liqueur alcoolique est évaporée au bain-marie, on reprend par l'eau distillée, on filtre et on ajoute quelques gouttes de soude caustique, de l'ammoniaque en même proportion, et enfin du phosphate de soude. On laisse le mélange digérer à une douce chaleur pendant 12 heures, on recueille le précipité, on le lave avec de l'eau contenant son volume d'ammoniaque afin d'entraîner les sels de soude et de potasse qui se sont

interposés dans le dépôt. Le phosphate de lithine est ensuite calciné au rouge dans un creuset de platine et dosé comme un sel tribasique.

Lorsque ce procédé fut publié pour la première fois, il fut vivement discuté. Berzélius et Rammelsberg n'admirèrent pas la formation, dans ce procédé de dosage, du phosphate tribasique de lithine exprimé par la formule $3 \text{ LiO}, \text{ PhO}^5$. Pour le premier il se faisait un phosphate double de lithine et de soude de composition déterminée, pour le second le même composé prenait naissance, mais avec une composition variable.

Depuis, W. Mayer a démontré ⁽¹⁾ la non existence de ce phosphate double et prouvé que les objections faites par Rammelsberg à sa méthode, n'étaient pas fondées. On admet donc aujourd'hui, avec W. Mayer, la formation du composé $3 \text{ LiO}, \text{ PhO}^5 + \text{Aq}$. Ce phosphate se dissout dans 2539 parties d'eau pure et dans 3920 parties d'eau ammoniacale ; il perd complètement son eau à 100°. Pur il ne s'agglomère pas à une chaleur modérée.

Nous croyons le procédé de dosage précédent, indiqué par J. Lefort, préférable en tout point au suivant attribué aussi à Mayer par Frésenius. On évapore à siccité la dissolution contenant la lithine avec une quantité de phosphate de soude pur et assez de lessive de soude étendue pour que la réaction reste alcaline ; on ajoute assez d'eau pour dissoudre à une douce chaleur les sels solubles, on verse un volume égal de dissolution ammoniacale, on fait digérer à une douce chaleur, on filtre au bout de douze heures et on lave le précipité avec un mélange à volume

(1) *Ann. der Chem. und pharm.* XCVIII, 195.

égal d'eau et de dissolution d'ammoniaque. Le liquide filtré et les premières eaux de lavage sont évaporées et on traite le résidu de la même façon. Si l'on obtient encore un peu de phosphate de lithine, on l'ajoute à la quantité obtenue tout d'abord.

Il est bon de noter qu'à la suite de ce procédé, Fresenius rappelle ses expériences, d'où il conclut qu'il ne faut pas évaporer à siccité une fois seulement le liquide filtré et l'eau de lavage, mais au moins deux fois et en général recommencer l'évaporation jusqu'à dissolution complète du résidu dans l'ammoniaque.

PROCÉDÉ DE M. FRÉDÉRIC WURTZ

On évapore au 1/10 de leur volume 15 litres d'eau. On filtre pour séparer les matières terreuses qui se sont déposées.

A la liqueur filtrée, on ajoute un excès de carbonate de soude chimiquement pur, qui précipite le reste des matières terreuses. On évapore à siccité, ce qui donne l'insolubilité complète au carbonate calcaire qui existe encore dans l'eau. On reprend par l'eau bouillante et on filtre bouillant dans une capsule placée au bain-marie. Le carbonate de lithine est soluble dans ces conditions.

Au liquide filtré et chaud, on ajoute du phosphate de soude pur qui précipite la lithine à l'état de phosphate. On évapore de nouveau à siccité, on reprend par l'eau froide et on jette sur un filtre taré pour connaître le poids du phosphate.

A la suite de ce procédé, M. F. Wurtz indique un moyen de rechercher si ce phosphate de lithine ne contient pas de phosphate de chaux. On calcule, d'après le poids du phosphate obtenu, la quantité d'acide sulfurique pur et dilué nécessaire pour redissoudre ce phosphate. On obtient ainsi du sulfate et du phosphate acide de lithine mélangés à du sulfate et à du phosphate acide de chaux, si le phosphate de lithine était impur.

On ajoute alors de l'acétate de plomb neutre qui donne un précipité de sulfate et de phosphate de plomb et retient en dissolution de l'acétate de lithine et de l'acétate de chaux, en admettant toujours l'impureté du phosphate de lithine. On filtre, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, on sépare le sulfure de plomb, et la liqueur filtrée est évaporée à sec. Le résidu d'acétate de lithine est alors traité par de l'acide sulfurique pur et étendu. On évapore au bain-marie. Le sulfate de lithine est alors repris par l'alcool bouillant qui ne dissout pas le sulfate de chaux. On évapore à siccité. La quantité de sulfate de lithine obtenue est proportionnelle au poids du phosphate obtenu dans le dosage.

PROCÉDÉ SCHÜTZENBERGER

Schützenberger, dans le dictionnaire de Dechambre, dose la lithine sous forme de carbonate, de sulfate ou de chlorure. On la sépare des métaux proprement dits, des métaux terreux et alcalino-terreux, au moyen de l'hydrogène sulfuré, du sulfhydrate et du carbonate d'ammoniaque. On isole la potasse par le chlorure de platine. On élimine

la soude en traitant par l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi des chlorures, on évapore à siccité et on fait digérer avec un mélange d'alcool et d'éther. Le chlorure de lithium se dissout seul.

Ce procédé ne donne jamais des résultats bien exacts, car le chlorure de sodium n'est pas complètement insoluble dans le mélange alcoolo-étheré. Il est préférable au lieu de peser la lithine à l'état de chlorure, de la transformer en phosphate tribasique comme dans le procédé Mayer et de la doser à cet état.

PROCÉDÉ BUNSEN

Bunsen modifie la méthode précédente de la manière suivante : Il traite également les chlorures secs par un mélange d'alcool étheré, et évapore à sec.

Le résidu est dissout dans l'eau distillée, puis la totalité du chlore est dosée par le nitrate d'argent. On filtre, on élimine l'argent en excès par l'acide chlorhydrique et l'on titre la quantité de potasse par le chlorure de platine. On connaît ainsi la quantité de chlorure de potassium dissout par le mélange d'alcool et d'éther. La différence entre le poids total des chlorures et le poids trouvé de chlorure de potassium est égale à la somme des chlorures de lithium et de sodium. On a donc :

$$\begin{aligned} A &= x + y \\ \text{d'où } x &= A - y \\ \text{dans lesquels } x &= \text{LiCl} \\ \text{et } y &= \text{NaCl} \end{aligned}$$

Jeuzsch (1) fait observer que dans le traitement par le chlorure de platine, le chlorure double de platine et de potassium qui se forme, entraîne toujours des traces de lithine. Il se fait dans ce cas, suivant ce chimiste, un mélange de chlorure double de platine et de potassium et de chlorure double de platine et de lithium. Il y aurait donc dans le dosage de la potasse par le chlorure de platine dans le procédé Bunsen, une cause d'erreur qui amènerait forcément dans le résultat final, une erreur semblable.

Cette méthode de séparation du chlorure de lithium par un mélange d'alcool et d'éther, a été employée, pour la première fois, par Rammelsberg, puis par Jeuzsch. C'est Diehl qui, par l'examen au spectroscope du résidu sec de ce traitement des chlorures par l'alcool éthéré, montra que cette solution de chlorure n'était jamais pure et contenait toujours des traces de chlorures de potassium et de sodium.

PROCÉDÉ FRÉSENIUS

On évapore 60 litres environ d'eau jusqu'à réduction à 4 ou 5 litres, on filtre et on lave à l'eau bouillante le résidu jusqu'à ce qu'il n'ait plus de réaction alcaline. On s'assure alors, au spectroscope, que le résidu ne renferme plus de lithine. Cette solution contient donc la totalité de cette base qui existait dans l'eau minérale. On évapore presque à siccité, on traite le résidu par une quantité suffisante d'alcool absolu, on filtre. On fait bouillir le résidu avec de petites quantités d'alcool, aussi souvent qu'il le faut pour

(1) Logg. Ann., CIV, 102.

que le résidu de chlorure de sodium ne donne plus au spectroscope trace de lithium. On distille les liquides alcooliques filtrés, on dissout le résidu dans l'eau en ajoutant deux gouttes d'acide chlorhydrique, on évapore jusqu'à masse saline humide. On renouvelle le traitement par l'alcool absolu, on distille de nouveau et on recommence encore une fois de la même façon avec le résidu ; la dernière fois on ajoute à l'alcool son volume d'éther.

Il faut toujours essayer les résidus au spectroscope pour s'assurer s'ils renferment encore de la lithine, et dans ce cas, il faut continuer le traitement par l'alcool bouillant.

La solution d'alcool étheré est distillée, le résidu est humecté avec un peu d'eau et un peu d'acide chlorhydrique, on évapore à siccité au bain-marie, dans une capsule en porcelaine, on reprend par l'eau, on ajoute deux gouttes d'une solution de perchlorure de fer pour éliminer l'acide phosphorique qui aurait pu passer dans la solution aqueuse, puis un lait de chaux pur en léger excès, on porte à l'ébullition, on filtre pour séparer le précipité formé en grande partie de magnésie hydratée, on lave à l'eau bouillante jusqu'à ce qu'on obtienne plus la réaction de la lithine. On précipite alors par l'oxalate d'ammoniac, on lave le précipité, on le chauffe au rouge, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité et on essaie le résidu au spectroscope ; si l'on obtenait encore la raie de la lithine, il faudrait redissoudre dans l'eau et précipiter de nouveau par l'ammoniac et l'oxalate d'ammoniac.

On évapore le liquide séparé de l'oxalate de chaux, on chasse les sels ammoniacaux, on humecte le résidu avec

de l'acide chlorhydrique, on ajoute un peu d'eau, on évapore à siccité au bain-marie et on recommence le traitement par le lait de chaux.

Après avoir éliminé une autre fois les sels ammoniacaux, humecté avec de l'acide chlorhydrique et évaporé au bain-marie, on précipite enfin la lithine à l'état de phosphate d'après le procédé de W. Mayer.

Ce phosphate doit se dissoudre complètement dans l'acide chlorhydrique et alors traité par l'ammoniaque, il ne doit se former ni louche ni précipité.

PROCÉDÉ DE M. P. TRUCHOT

Ce procédé se trouve dans une note, présentée par M. Truchot à l'Académie des Sciences, en avril 1874, relative à la présence de la lithine dans le sol de la Limagne et dans les eaux minérales d'Auvergne. L'auteur le décrit de la façon suivante : « Le dosage de la lithine par les procédés ordinaires est long et pénible, et j'ai cherché s'il ne serait pas possible de déterminer quantitativement cette substance au moyen du spectroscope. Je crois y avoir réussi de la manière suivante et sans employer d'appareil spécial, comme l'ont fait pour la soude, MM. Champion, Pellet et Grenier, grâce à la netteté et à l'intensité de la raie rouge que donne le lithium au spectroscope.

« On commence par préparer des solutions types de chlorure de lithium, contenant par exemple 5, 10, 15 milligrammes, jusqu'à 40 milligrammes de ce sel par litre d'eau. Le fil de platine qui sert à introduire une goutte

de liqueur dans la flamme du brûleur de Bunsen, devant la fente du spectroscope, est fin et contourné en hélice, de manière à former à son extrémité un petit cylindre creux, qui retient toujours une goutte de même volume. On le trempe dans l'eau minérale, et un aide l'introduit dans la flamme pendant qu'on observe l'intensité et la durée de la raie $\text{Li } \alpha$; puis, cette raie ayant disparu, on répète l'expérience après avoir plongé le fil dans une des solutions types. En ayant la précaution de placer ce même fil dans la même partie de la flamme, la durée du phénomène ne change pas et l'intensité de la raie montre facilement que l'on a choisi le type correspondant à la richesse réelle de l'eau essayée. On y arrive au bout de quelques tâtonnements et en croisant les observations.

« Des différences de 3 ou 4 milligrammes de chlorure de lithium par litre sont sensibles et la présence des sels de chaux, de soude et de potasse ne nuit pas.

« Les liquides à essayer ne doivent pas contenir plus de 40 milligrammes de chlorure de lithium par litre, car alors la raie rouge deviendrait trop intense et l'on jugerait mal des différences. »

Ajoutons que M. Truchot nous a permis de publier une remarque fort importante, croyons-nous, et qui avait été omise dans la note que nous venons de citer ; c'est que l'examen des eaux minérales est beaucoup plus facile avec un spectroscope à vision directe d'Hoffmann, qu'avec le spectroscope à un seul prisme de Dubosc, car la raie de la lithine est beaucoup éloignée de la raie du sodium, le spectroscope dispersant davantage.

Nous nous sommes servi pour nos dosages, du procédé

de W. Mayer, en employant toutefois, comme dissolvant du chlorure de lithium formé, un mélange d'alcool absolu et d'éther, qui, selon nous, dissout moins facilement les autres chlorures alcalins que l'alcool absolu pur.

Nous croyons que de tous les procédés chimiques, c'est celui qui doit donner les meilleurs résultats ; nous avouons du reste que nous avons obtenu déjà tous les chiffres que nous consignons dans les pages suivantes, lorsque M. Truchot a bien voulu nous communiquer son procédé de dosage de la lithine au moyen du spectroscope, procédé qui donne plus rapidement des résultats concordants d'une manière très satisfaisante avec des dosages directs.

VI

RÉSULTATS OBTENUS

Bouquet suppose que dans les eaux minérales de Vichy toutes les bases se combinent avec l'acide carbonique et tous les acides avec la soude, de sorte qu'on y trouve les deux tableaux suivants :

1°	Bi- carbonates Sulfates Phosphates Arséniates Borates Chlorhydrates	} de Soude
Et 2°	Bi-Carbonates	{ de soude { de potasse { de magnésie { de strontiane { de chaux { de fer

Nous admettons cette hypothèse :

Nos expériences prouvent donc, qu'au second tableau il convient d'ajouter le bi-carbonate de lithine.

Ce bi-carbonate se forme par la dissolution du carbonate neutre dans l'eau chargée d'acide carbonique, ceci explique pourquoi les eaux froides qui contiennent plus de gaz dissous que les eaux chaudes, contiennent aussi une plus forte proportion de sel de lithine. Ajoutons que ce bi-carbonate comme ceux de chaux et de magnésie se décompose rapidement par l'ébullition de sa solution, il est donc bon ce nous semble, de noter la différence qui existe entre le sel de lithine et ceux de soude et de potasse et il convient de dire que la lithine existe dans les Eaux de Vichy à l'état de carbonate dissous grâce à un excès d'acide carbonique libre d'où bi-carbonate fort instable.

Dans les pages qui suivent, nous donnons pour chaque source, outre la quantité de phosphate de lithine trouvé à l'analyse, la teneur en oxyde et en carbonate de cette base. Nous avons cru bon aussi de noter pour chaque source, la température, le débit et quelques points importants de l'histoire de la source et du régime de l'eau. Enfin, nous avons négligé à dessein, le dosage de la lithine dans l'eau de plusieurs sources, telles que celles du Parc, de Vesse, Prunelle, anciens Célestins, dont l'importance thérapeutique n'est pas à considérer à côté, par exemple, des nouveaux Célestins, de la Grande-Grille et de l'Hôpital.

Source des Célestins

M. l'Ingénieur en chef des mines de Gouvenain, en signale quatre sous les noms suivants : *Anciens Célestins n° 1*, — *Anciens Célestins n° 2*, — *Nouveaux Célestins n° 1*, — *Nouveaux Célestins n° 2*. Par suite d'infiltration,

les trois premières sources ne sont plus exploitées aujourd'hui. Les *Nouveaux Célestins* n° 2, découverts en 1870 et qui débitent 13 m³ 620 d'eau à 16° par 24 heures suffisent à alimenter grandement la buvette et l'embouteillage pour l'expédition, qui a lieu à la source même.

Quatre litres de cette eau nous ont donné :

0 g. 043 de Phosphate de lithine (3 Li O. P h O⁵)

Soit 0 g. 016 de lithine (Li O).

Un litre contient donc 0 g. 004 de lithine (Li O)

et 0 g. 0098 de carbonate de lithine (Li O. C O²).

Source d'Hauterive

Cette source, exploitée aujourd'hui pour le transport, est située près du village d'Hauterive, sur la rive gauche de l'Allier, à 5 ou 6 kilomètres au sud de Vichy. Elle fournit 47 m³ d'eau à la température de 15° par 24 heures. Le sol d'où jaillit cette source est à l'altitude 261^m46 ; l'orifice d'écoulement est de 0^m85 en contrehaut. Le sol n'est qu'à 2^m20 au-dessus de l'étiage de l'Allier ; lors de la crue de septembre 1875, elle a été submergée sous 3^m30 d'eau. Outre sa valeur thérapeutique, cette eau minérale est considérée comme une eau de table excellente ne décomposant pas le vin et fortement gazeuse. Voici les résultats de notre analyse :

Quatre litres de cette eau contiennent :

0 g. 041 de phosphate de lithium (3 Li O. P h O⁵)

Soit 0 g. 0159 de lithine (Li O).

Un litre contient donc 0 g. 0039 de lithine (Li O)

et 0 g. 0096 de carbonate de lithine (Li O. C O²)

Source de l'Hôpital

Cette source, désignée autrefois sous le nom de Gros-Boulet, est une des plus importantes et des plus utiles de toutes celles de Vichy. Elle est située au centre de la ville, tout près de l'hôpital civil. Son débit est de 48 m^3 965 par 24 heures ; sa température est de $34^{\circ} 5$. On la boit à la source et on l'expédie comme les Célestins, Hauterive et la Grande-Grille. Elle alimente pendant la saison d'été, un établissement de bains situé tout auprès d'elle. C'est dans cette eau qu'en 1867, M. le professeur Baudrimont a découvert *Oscillaria thermalis* ou *Vichyensis*.

Quatre litres de cette eau contiennent :

0 g. 023 de phosphate de lithine (3 LiO. PhO^5)

Soit 0 g. 0089 de lithine (LiO)

Un litre contient donc 0,0022 de lithine (LiO)

et 0 g. 0055 de carbonate de lithine (LiO. CO^2)

Source de la Grande-Grille

L'une des plus anciennes et des plus connues de toutes les sources de Vichy ; elle jaillit à l'une des extrémités de la galerie nord de l'Etablissement thermal. En 1753, lors du tremblement de terre de Lisbonne, cette source a subi des intermittences. Depuis, à la suite de travaux exécutés par différents ingénieurs, son débit et la température de son eau ont subi de nombreuses variations. Ainsi, en 1844,

elle donne seulement 4 m³ 750 d'eau en 24 heures et à la température de 32° 25. En 1853-54, son débit s'éleva à 91 m³ et sa température à 41° 8. Enfin en février 1861, M. de Gouvenain a trouvé :

Au niveau supérieur 41 m³ 152.

Au niveau inférieur 71 m³ 427.

Le 22 juillet 1873, à 7 heures du soir, sa température était de 42°, celle de l'air étant de 26° et la hauteur barométrique de 739 milli. La densité de l'eau à 13° était de 1,0035. On sait quelle importance possède l'eau de cette source de Vichy, sa buvette est sans contredit la plus suivie. Elle alimente l'hiver les bains minéraux en petit nombre que l'on prend à Vichy.

Quatre litres de cette eau minérale nous ont donné :

0 g. 502 de phosphate de lithine (3 LiO. PhO⁵)

Soit 0 g. 0096 de lithine (LiO)

Un litre contient donc 0 g. 0024 de lithine (LiO)

et 0 g. 0059 de carbonate de lithine (LiO. CO²)

Puits Carré

Cette source, connue autrefois sous le nom de Fontaine-des-Capucins est située à quelques mètres seulement de la Grande-Grille, au milieu de la galerie nord de l'Etablissement. On y accède par un chemin souterrain, qui du reste sillonne une partie du sous-sol de Vichy.

Jusqu'en 1844, le Puits Carré et le Puits Chomel for-

maient deux sources distinctes. A la suite de travaux fort importants dirigés par M. l'ingénieur François, le Puits Chomel qui n'était que la dérivation du Puits Carré fut réuni à ce dernier. Aujourd'hui il n'existe plus qu'une seule source, située en contre bas : la buvette est alimentée par une petite pompe qui continue à porter le nom du Docteur Chomel.

En février 1861, le débit du Puits Carré était de 115 m^3 832. En 1873, la température de l'air étant de 28° , la température de l'eau a été trouvée de $43^\circ 3$. La densité de l'eau ramenée à 12° était de 1,0025.

Le dosage de la lithine nous a donné les mêmes résultats que pour la source de la Grande-Grille, c'est-à-dire : 0 g. 0059 de carbonate de lithine (Li O. C O^2) par litre d'eau.

Source Lardy

Cette source, située à 180 mètres des Anciens Célestins, était jusqu'à ces derniers temps une propriété privée. Elle est devenue, à la suite de travaux exécutés en 1877, intermittente ; depuis, grâce à un *régulateur*, c'est-à-dire à une bague qui réduit le diamètre de l'orifice du tube d'ascension, elle est continue.

Son débit est de 8 m^3 par 24 heures, sa température est de 31° . Le sol d'où elle jaillit est à l'altitude de 262^m77, et l'orifice du tube ascensionnel est à 1^m au-dessus du sol.

Quatre litres d'eau nous ont donné :

0 g. 031 de phosphate de lithine ($3\text{LiO} \cdot \text{PhO}^5$)
soit 0 g. 012 de lithine (LiO)

Un litre contient donc 0 g. 003 de lithine (LiO)
et 0 g. 0074 de carbonate ($\text{LiO} \cdot \text{CO}^2$)

VU ; BON A IMPRIMER

Le Président de la thèse,

CAUVET

BON A IMPRIMER

Le Doyen,

LORTET

PERMIS D'IMPRIMER

Le Recteur,

EM. CHARLES

QUESTIONS

POSÉES PAR LA FACULTÉ

.....

Acide citrique,
Ammoniaque liquide,
Azotate d'argent fondu,
Permanganate de potasse,
Sulfate de fer,

Alcoolat de cochléaria,
Baume opodeldoch,
Caustique avec le chlorure de zinc,
Collodion,
Pommade mercurielle,

